

Hitomi FUJII soutiendra sa thèse le mercredi 21 mars 2018 à 9h30 à l'université d'Avignon et des Pays de Vaucluse sur le sujet "*Etude chromatographique de matériaux organiques contenus dans des amphores romaines*".

Résumé

Ce travail porte sur la caractérisation des matériaux présents à l'intérieur d'amphores romaines. Il avait pour but de déterminer à la fois la nature de la matière étanchéissante des parois internes, mais aussi d'identifier leur contenu.

Pour mener à bien cette étude, divers outils analytiques ont été employés tel l'infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF) ou bien encore la chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CPG-SM). Divers protocoles d'extraction ont été testés et optimisés en fonction des différentes classes chimiques de composés recherchés, comme par exemple pour la caractérisation de la présence de vin (ex : les acides tartrique et syringique) ou bien d'huile d'olive (acides oléique, palmitique, stéarique, ...).

Ce travail préliminaire a été réalisé sur un ensemble d'amphores romaines dites de référence, c'est-à-dire dont le contenu était avéré.

Dans un second temps, les résultats obtenus ont été appliqués à des cas d'étude d'amphores du type Dressel 1 datant de la fin du II^{ème} siècle ou du début du I^{er} siècle av. J.-C., estampillées du timbre *Sestius*. Elles provenaient de Cosa en Étrurie, l'actuelle Toscane.

Les premiers échantillons étudiés correspondent à des amphores Dressel 1A de l'épave du Grand Congloué 2. L'étude en IR-TF a indiqué différentes bandes de matière organique, comme la liaison chimique de O-H à partir de l'acide carboxylique, C-H du groupe méthylène et C-O de l'ester méthylique. L'étude réalisée par CPG-SM a révélé des diterpènes, tels que l'acide déhydroabiétique et le rétène qui sont des marqueurs diterpéniques de la famille des Pinacées. Des dérivés esters méthyliques ont été également caractérisés. Cela indique une poix obtenue par pyrogénéation de bois résineux (*Pinus* sp.). L'extraction du contenu a été optimisée et la technique par CPG-SM a été appliquée avec succès. On a observé la présence d'acide tartrique et d'acide syringique (principaux marqueurs du vin) dans la poix située en surface intérieure, mais aussi dans la matière des tessons.

D'autres échantillons proviennent d'amphores Dressel 1C, retrouvées dans le complexe archéologique des fossés du « Verbe-Incarné » de Lyon. Pour vérifier leur contenu en vin, la technique de CPG-SM a été utilisée. Les résultats obtenus semblent confirmer la présence de vin. Enfin le dernier lot concerne des tessons amphores provenant de l'Oppidum de Châteaumeillant. Parmi les échantillons étudiés, l'un d'entre eux a particulièrement attiré notre attention de par la présence de vin et de résine sandaraque (*Tetraclinis articulata*).

Mots-clés : amphore romaine, Dressel 1, Sestius, vin, huile d'olive, extraction, IR-TF, CPG-SM, poix, diterpénoïdes, acide tartrique, acide syringique, acides gras.

Abstract

This work relates the characterization of materials inside Roman amphorae. It aimed to determine at once the waterproofing material on the internal walls, but also to identify their content.

In this way, different analytical tools were used as infrared spectroscopy (FT-IR) and gas chromatography (GC/MS). Several types of extraction were tested to optimize the results concerning for example the presence of wine (tartric and syringic acids) or olive oil (oleic, palmitic, stearic acids,...).

This preliminary work has been developed with reference Roman amphorae, i.e. whose content was known.

In a second time, the obtained results were applied to case studies: amphorae « Dressel 1 type » dating from the end of the IInd century or the beginning of Ist century BC, with the stamp « *Sestius* ». They come from Cosa in Étrurie, the current Tuscany.

The first studied samples correspond to amphorae Dressel 1A of the wreck of Grand Congloué 2. The study with FT-IR indicated different bands concerning organic matter, as the chemical link O-H from carboxylic acid, C-H of the methylene group and C-O of the methyl ester. The study carried out by GC-MS showed diterpenoids, such as dehydroabietic acid and retene, which are diterpenic markers of Pinaceae family. Methyl ester by products were also characterized. It reveals a pitch pyrogenically prepared from resinous wood (*Pinus* sp.). The extraction of the contents was optimized and GS-MS

technique was successfully applied. We observed the presence of tartaric and syringic acids (main markers of wine) in the pitched internal walls surface, but also in the potsherd matter. Other samples come from amphorae Dressel 1C found in the archaeological site of the gaps of the « Verbe Incarné » in Lyon. To verify their contents with wine, the GS-MS technique was used. The obtained results seem to confirm the presence of wine. Finally the last group concerns amphora shards coming from the Oppidum of Châteaumeillant. Among the studied samples, one of them was particularly interesting, revealing the presence of wine and sandarac resin (*Tetraclinis articulata*).

Key-words : Roman amphora, Dressel 1, Sestius, extraction, FT-IR, GC/MS, pitch, diterpenoids, tartaric acid, syringic acid, fatty acids.